

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 D 277-64

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

B 41 M 5-12

C 07 D 263-56

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 23 33 378 A1

⑪

Offenlegungsschrift 23 33 378

⑫

Aktenzeichen:

P 23 33 378.0-44

⑬

Anmeldetag:

30. 6. 73

⑭

Offenlegungstag:

23. 1. 75

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑥

Bezeichnung:

Neue Verbindungen der Benzoxazol- und der Benzthiazolreihe und Farbbildner für Kopierv Verfahren

⑦

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑧

Erfinder:

Oberlinner, Andreas, Dipl.-Chem. Dr., 6800 Mannheim

DT 23 33 378 A1

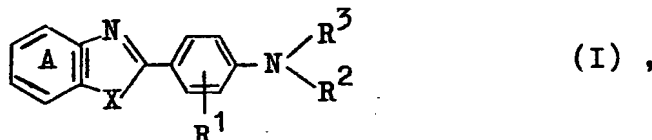
BASF Aktiengesellschaft

Unser Zeichen: O.Z.29 961 E/L

6700 Ludwigshafen, 28.6.1973

Neue Verbindungen der Benzoxazol- und der Benzthiazolreihe und Farbbildner für Kopierverfahren

Die Erfindung betrifft Benzoxazol- und Benzthiazolverbindungen der Formel I



in der

X Sauerstoff oder Schwefel,

A einen Benzolkern, der durch Halogen, einen Alkyl-, Alkoxy-, Amino-, Alkylamino-, Arylamino- oder Aralkylaminorest substituiert sein kann,

R¹ Wasserstoff, Halogen, einen Alkyl-, Alkoxy- oder Hydroxyrest,

R² Wasserstoff, einen gegebenenfalls durch eine Alkoxygruppe substituierten Alkyl-, Aralkyl-, Halogenalkyl- oder Cyanalkylrest,

R³ einen Alkyl-, Aralkyl- oder Arylrest, der gegebenenfalls durch einen Alkoxy- oder heterocyclischen Rest weiter substituiert sein kann,

bedeuten, wobei R² und R³ gleich oder verschieden sein und gegebenenfalls zu einem Ring geschlossen sein können.

Die Verbindungen der Formel I sind schwach farbige bis farblose Substanzen, deren Lösungen mit einer sogenannten sauren Nehmerschicht gelbe Färbungen ergeben. Aufgrund dieser Eigenschaft eignen sich die Verbindungen als chromogene Stoffe (Farbbildner) in druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere Kopierpapier, das auf der Blattoberfläche durch Druck aufbrechbare Mikrokapseln trägt, wobei Kapseln die Lösung des chromogenen Stoffes enthalten, der bei Freigabe aus den Kapseln mit

einer sauren Substanz auf dem gleichen oder einem anderen Blatt unter Farbbildung reagiert.

Als Alkyl- und Alkoxyreste für die Substituenten im aromatischen Kern A kommen bevorzugt solche mit einem bis vier Kohlenstoffatomen, als Arylrest der Benzolrest in Betracht; als einzelne Substituenten sind beispielsweise zu nennen: Chlor, Methyl, Methoxy, Methylamino, Äthylamino, Propylamino, Butylamino, Cyclohexylamino, Dimethylamino, Diäthylamino, Phenylamino, Benzylamino, N-Methyl-N-phenylamino. Die Zahl der Substituenten beträgt vorzugsweise 0 oder 1; bevorzugte Substitutionspositionen sind die 5- und die 6-Stellung im aromatischen Kern A.

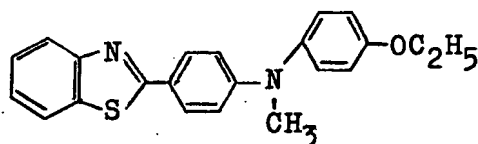
Bevorzugte Reste für R^1 sind außer Wasserstoff Chlor, Methyl, Äthyl, Methoxy und Äthoxy.

Bevorzugte Reste für R^2 sind Wasserstoff, Methyl, Äthyl, n- und iso-Propyl und -Butyl, β -Chloräthyl, β -Cyanäthyl, Benzyl.

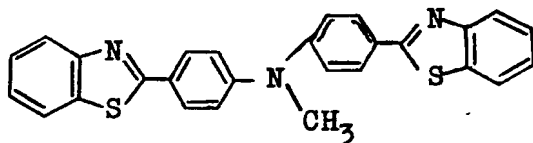
Bevorzugte Reste für R^3 sind Methyl, Äthyl, n- und iso-Propyl und -Butyl, Phenyl, p-Methoxyphenyl, p-Äthoxyphenyl, p-Benzthiazolylphenyl.

Für den Fall, daß R^2 und R^3 einen Ring miteinander bilden, sind die Morpholin-, die Piperidin- und die Pyrrolidingruppierungen bevorzugt.

Von besonderer technischer Bedeutung sind die Verbindungen der Formeln



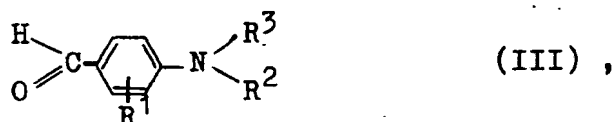
und



Die Verbindungen der Formel I können durch Kondensation der o-Aminophenole bzw. -thiophenole der Formel II

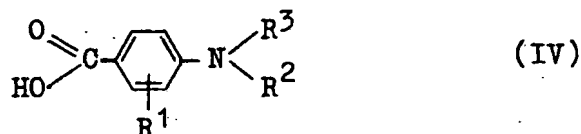


mit N-substituierten p-Aminobenzaldehyden der Formel III



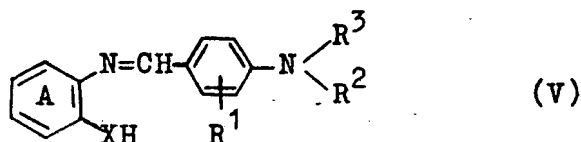
gegebenenfalls in Gegenwart eines Oxidationsmittels, in an sich bekannter Weise, z.B. nach US-Patent 3 257 204, R.C. Elderfield, "Heterocyclic Compounds", Vol. 5, 418 ff, 506 ff. und H.P. Lankelma et al, J. Amer. Chem. Soc. 54, 379 (1932) hergestellt werden.

Auch die Kondensation von o-Aminophenolen bzw. -thiophenolen mit Carbonsäuren der Formel IV



nach L.C. Galatis, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1967 (1948) führt zu den Verbindungen der Formel I.

Ein weiterer Syntheseweg besteht in der Oxidation von Azomethinen der Formel V



unter Ringschluß nach Stephens et al, J. Chem. Soc. 1950, 1722.

Bevorzugte Ausgangsstoffe für diese Synthesen sind z.B. als 2-Aminophenole und -thiophenole (Formel II):

2-Aminophenol

4-Chlor-2-aminophenol

4-Methyl-2-aminophenol

3,4,6-Trichlor-2-aminophenol

2-Aminothiophenol
 5-Methyl-2-amino-thiophenol
 5-Chlor-2-amino-thiophenol
 5-Dimethylamino-2-amino-thiophenol
 5-(N-Methyl-anilino)-2-amino-thiophenol

als p-Amino-benzaldehyde (Formel III):

4-Aminobenzaldehyd
 4-Dimethylaminobenzaldehyd
 4-Diäthylaminobenzaldehyd
 4-N-Methyl-N-(β -chloräthyl)-aminobenzaldehyd
 4-N-Methyl-N-(4'-äthoxyphenyl)-aminobenzaldehyd
 4-Dibenzylaminobenzaldehyd
 4-N-Methyl-N-benzyl-aminobenzaldehyd
 4-N-Methyl-N-phenyl-aminobenzaldehyd
 4-N-Methyl-N-(4'-formylphenyl)-aminobenzaldehyd
 2-Hydroxy-4-dimethylaminobenzaldehyd
 2-Hydroxy-4-diäthylaminobenzaldehyd
 2-Methoxy-4-dimethylaminobenzaldehyd
 2-Carbomethoxy-4-dimethylaminobenzaldehyd
 2-Methyl-4-dimethylaminobenzaldehyd

als Carbonsäuren (Formel IV):

4-Dimethylaminobenzoessäure
 4-Diäthylaminobenzoessäure
 4-Dibenzylaminobenzoessäure
 4-N-Methyl-N-phenyl-aminobenzoessäure

als Azomethine (Formel V):

4-Dimethylamino-benzaldehyd- $\left[\begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \right]$ -hydroxy-anil
 4-Diäthylamino-benzaldehyd- $\left[\begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \right]$ -hydroxy-anil
 4-Dibenzylamino-benzaldehyd- $\left[\begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \right]$ -hydroxy-anil
 4-N-Methyl-N-(4'-äthoxyphenyl)-aminobenzaldehyd- $\left[\begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} \right]$ -hydroxy-anil

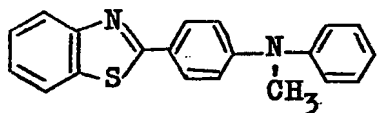
Die erfindungsgemäßen Farbbildner zeichnen sich durch nur geringe Basizität aus. Dadurch wird eine Farbentwicklung auf normalem, nicht beschichtetem Papier verhindert.

Ferner sind die Verbindungen aufgrund ihrer Lichtabsorptionseigenschaften gut als Gelbkomponenten für die Einstellungen schwarzer Färbungen geeignet.

Die in den nachstehenden Ausführungsbeispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

13 Teile 2-Aminothiophenol und 23 Teile 4-N-Methyl-N-phenyl-aminobenzaldehyd erhitzt man in 100 Teilen Eisessig 4 Stunden unter Rückfluß. Nach beendeter Reaktion wird der Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle der Verbindung folgender Strukturformel

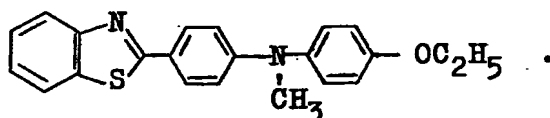


mit einem Schmelzpunkt von 134 bis 136°C.

In Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen ergibt diese Verbindung eine Gelbfärbung.

Beispiel 2

63 Teile 2-Aminophenol und 128 Teile 4-N-Methyl-N-(4'-äthoxyphenyl)-aminobenzaldehyd werden in 300 Teilen Eisessig 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man saugt den Niederschlag kalt ab, wäscht mit Alkohol und erhält farblose Kristalle folgender Verbindung

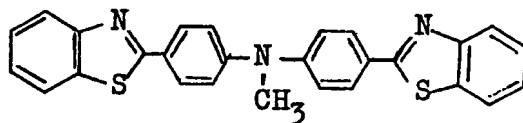


Die Substanz schmilzt bei 118 bis 119°C.

In Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen erhält man eine Gelbfärbung.

Beispiel 3

125 Teile 2-Aminothiophenol und 120 Teile 4-N-(4'-Formylphenyl)-N-methyl-aminobenzaldehyd werden in 300 Teilen Eisessig 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man saugt das auskristallisierte Produkt ab und wäscht mit Aceton nach. Man erhält schwach gelb gefärbte Kristalle der Verbindung



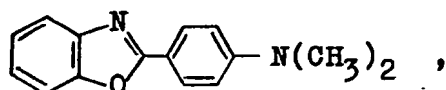
mit einem Schmelzpunkt von 231 bis 232°C.

Beim Beschriften auf einer sauren Nehmerschicht ergeben Mikrokapseln mit obiger Verbindung eine gelbe Färbung.

Beispiel 4

33 Teile 4-Dimethylaminobenzoesäure und 22 Teile 2-Aminophenol werden in 250 Teilen Polyphosphorsäure 1 Stunde auf 160°C und 3 Stunden auf 180 bis 185°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Eiswasser gegeben und mit Ammoniaklösung alkalisch gestellt. Der Niederschlag wird abgesaugt und zur weiteren Reinigung in Benzol gelöst und mit Kohle geklärt.

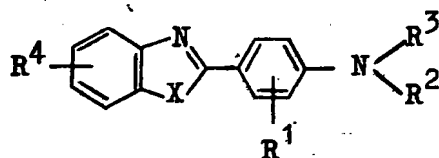
Durch Ligroinzusatz fällt man aus der eingeeengten Benzollösung 17 Teile der folgenden Verbindung



deren Schmelzpunkt bei 176 bis 178°C liegt.

In Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen erhält man eine Gelbfärbung.

Mit den in der folgenden Beispielstabelle angeführten Farbbildnern 5 bis 24 der Formel



erhält man auf sauer reagierenden Substanzen ebenfalls gelbe Färbungen. Zur Herstellung der Verbindungen der Beispiele 5 bis 19 verfährt man wie in Beispiel 1 beschrieben, für die Verbindungen der Beispiele 20 bis 24 arbeitet man zweckmäßigerweise

analog Beispiel 4. Der Substituent R^4 hat die in der Tabelle angegebene Bedeutung.

Beispiel Nr.	X	R^4	R^1	R^2	R^3	Fp. [°C]
5	S	H	H	H	H	157
6	S	H	H	CH ₃	CH ₃	173
7	S	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	125
8	S	H	2'-OH	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	108 bis 110
9	S	H	2'-CH ₃	CH ₃	CH ₃	103 bis 104
10	S	6-CH ₃	H	H	H	191
11	S	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	194 bis 196
12	S	6-CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	128
13	S	6-OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	182
14	S	6-OCH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	140
15	S	H	H	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	156 bis 158
16	S	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	170 bis 172
17	S	H	H	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	120 bis 122
18	S	6-N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	CH ₃	230
19	S	6-N(CH ₃) ₂	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	171
20	O	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	132
21	O	6-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	189
22	O	6-CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	108
23	O	6-Cl	H	CH ₃	CH ₃	174 bis 176
24	O	5-Cl	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	160

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel



in der

X Sauerstoff oder Schwefel,

A einen Benzolkern, der durch Halogen, einen Alkyl-, Alkoxy-, Amino-, Alkylamino-, Arylamino- oder Aralkylaminorest substituiert sein kann,

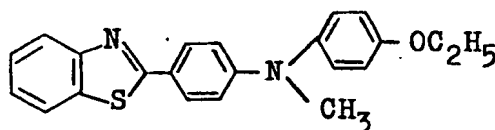
R¹ Wasserstoff, Halogen, einen Alkyl-, Alkoxy- oder Hydroxyrest,

R² Wasserstoff, einen gegebenenfalls durch eine Alkoxygruppe substituierten Alkyl-, Aralkyl-, Halogenalkyl- oder Cyanalkylrest,

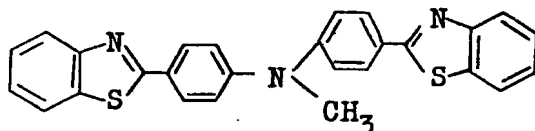
R³ einen Alkyl- oder Arylrest, der gegebenenfalls durch einen Alkoxy- oder heterocyclischen Rest weiter substituiert sein kann,

bedeuten, wobei R² und R³ gleich oder verschieden sein und gegebenenfalls zu einem Ring geschlossen sein können.

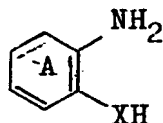
2. Verbindung der Formel



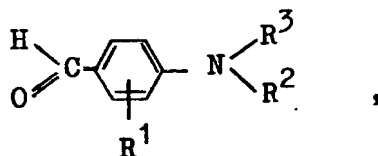
3. Verbindung der Formel



4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel

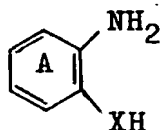


mit N-substituierten p-Aminobenzaldehyden der Formel

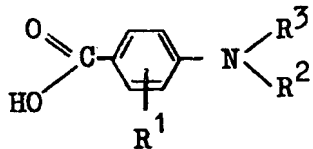


gegebenenfalls in Gegenwart eines Oxidationsmittels kondensiert.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel

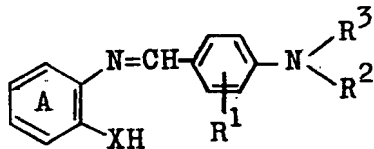


mit Carbonsäuren der Formel



kondensiert.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Azomethine der Formel



unter Ringschluß oxidiert.

7. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Farbbildner für druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

BASF Aktiengesellschaft